

PCT/JP00/00133

日本国特許庁

13.01.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

03 MAR 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 1月13日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第007092号

出願人

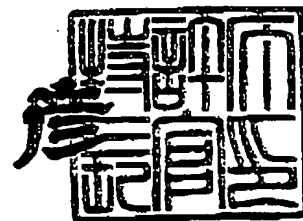
Applicant(s):

大見 忠弘
株式会社フジキン
日本金属株式会社PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-300696

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 OHM0300

【提出日】 平成11年 1月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 酸化クロム不働態膜が形成された金属材料及びその製造方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 の 1 の 1 7 の 3 0 1

【氏名】 大見 忠弘

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区八木山本町 2 丁目 2 - 1 1 - 3 0 5

【氏名】 白井 泰雪

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号 株式会社フジキン内

【氏名】 池田 信一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号 株式会社フジキン内

【氏名】 出田 英二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号 株式会社フジキン内

【氏名】 森本 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 3 0 番 7 号 日本金属株式会社内

【氏名】 大串 徹太郎

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 3 0 番 7 号 日本金属株式会社内

【氏名】 小西 健久

【特許出願人】

【識別番号】 000205041

【氏名又は名称】 大見 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 390033857

【氏名又は名称】 株式会社フジキン

【代表者】 小川 修平

【特許出願人】

【識別番号】 000230869

【氏名又は名称】 日本金属株式会社

【代表者】 中村 忻治

【代理人】

【識別番号】 100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712234

【包括委任状番号】 9721645

【プルーフの要否】 要

特平 1 1-0 0 7 0 9 2

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化クロム不働態膜が形成された金属材料及びその製造方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ra が 1.5 μm 以下の表面粗度を有する金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不働態膜を有することを特徴とする酸化クロム不働態膜が形成された金属材料。

【請求項 2】 前記酸化クロム不働態膜は封孔されていることを特徴とする請求項 1 記載の酸化クロム不働態膜が形成された金属材料。

【請求項 3】 被覆面の表面粗度 (Ra) が 1.5 μm 以下である金属材料にクロムを被覆させた後、酸化性ガス雰囲気中において、熱処理を施すことにより酸化クロムから成る不働態膜を形成することを特徴とする酸化クロム不働態膜の形成された金属材料の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の酸化クロム不働態膜が形成された金属材料により構成されたことを特徴とする接流体部品及び流体供給・排気システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、酸化クロム不働態膜の形成された金属材料及びその製造技術並びに接流体部品及び流体供給・排気システムに係る。

【0002】

【発明の背景】

半導体製造技術において、塩化水素や臭化水素といった腐食作用の強いガス、またはシラン、ジボラン、ホスフィンといった分解作用の高いガスが使用されている。腐食性の強いガスは、通常用いられているステンレス鋼 (SUS316L) を容易に腐食し、半導体基板上に腐食による金属汚染を招いてしまい、信頼性の高い半導体を製造することが困難である。

【0003】

また、分解作用の高いガスは、ステンレス鋼中の触媒作用の高いニッケルによ

特平11-007092

り、容易に分解してしまい所望のガスを所望の濃度で供給することが困難であり、信頼性の高い半導体製造が困難であった。それらの問題点を克服するため、近年、酸化クロム不働態膜形成技術が導入されている。

【0004】

しかし、酸化クロム不働態膜を形成するためには、鋼材の開発や酸化処理前の表面処理技術、また温度や酸化性ガスの成分比といった酸化雰囲気を提供するための技術等、さまざまな技術が必要であった。そのため、任意の鋼材や部品に、安価に酸化クロム不働態膜を形成することが不可能であった。

【0005】

また、従来の技術で、耐食性を向上させるためクロムを被覆する技術があるが、密着性が悪く、またクロムには大なる内部応力があるため、クラックを生じてしまい鋼材と被覆膜の界面で腐食を生じ耐食性に優れていなかった。このクラックを克服するためクラックフリークロム被覆技術が開発されているが、膜厚が厚くなりすぎるため、加工時のひずみ割れを生じ、腐食の起因となってしまう。

【0006】

またこのひずみ割れを克服するため二層クロム被覆技術が開発されているが、この技術も被覆工程が異なり、コストが高く生産性が悪いと言った問題点がある。

【0007】

または金属被覆後、熱処理を行う技術があるが、これらの技術では、被覆後の表面に空孔（ピンホール）が存在したり、被覆膜が剥離を起こしたり、また熱処理後得られる膜が複合酸化膜であったり、セラミックス質であったりし、空孔が存在すると下地の鋼材が腐食ガスと接触するため下地の金属と被覆膜との界面で腐食が進行したり、複合酸化膜であるため所望の耐食性が得られなかったり、またセラミックス質であるが故に、加工性が悪いといった問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、任意の金属に耐食性に優れる酸化クロム膜を安価に、また短時間に形成し生産性の高い酸化クロム不働態膜のされた金属材料及びその製造方法を提

特平 1.1-007092

供することを目的とする。

【0009】

本発明は、他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を形成し、腐食性の強い流体を安全に供給することができる接流体部品及び流体供給システムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の酸化クロム不動態膜が形成された金属材料は、Raが $1.5\mu\text{m}$ 以下の表面粗度を有する金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不動態膜を有することを特徴とする。

【0011】

本発明の酸化クロム不動態膜の形成された金属材料の製造方法は、被覆面の表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下である金属材料にクロムを被覆させた後、酸化性ガス雰囲気中において、熱処理を施すことにより酸化クロムから成る不動態膜を形成することを特徴とする。

【0012】

本発明の接流体部品及び流体供給・排気システムは、Raが $1.5\mu\text{m}$ 以下の表面粗度を有する金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不動態膜を有する酸化クロム不動態膜が形成された金属材料により構成されたことを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下の金属材料(例えば鋼材)にクロムを被覆した表面を酸化性ガス雰囲気中において熱処理を施すことにより、任意の鋼材に耐食性に優れた酸化クロムから成る不動態膜を形成することを特徴とする。

【0014】

本発明では、表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下の鋼材にクロムを被覆させることにより、鋼材と被覆膜界面の接触性を向上させ、さらに熱処理を施すことに

特平 1 1-0 0 7 0 9 2

より、界面の結合力を強め、従来からの密着性の悪さを解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能になる。

【0015】

本発明は、クロムを被覆した鋼材の表面に酸化性ガス雰囲気中において熱処理を行うことにより封孔された耐食性に優れた酸化クロムから成る不働態膜を形成することを特徴とする。本発明により、従来からの空孔（ピンホール）が存在するため起こる界面腐食の問題を解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能になる。

【0016】

本発明は、従来技術である酸化クロム不働態処理に比べ、金属材料の限定、部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御の必要がなく、安価に任意の鋼材、部品に酸化クロム不働態処理を可能にした。鋼材や部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御が必要ないため、生産性の向上が実現できる。

【0017】

従来の酸化クロム不働態処理技術では、酸化性ガスの濃度は数10ppm～数100ppmと低濃度で、しかも濃度範囲が狭く濃度を正確に制御するためには酸化性ガス供給系に特殊な部品を用い特殊な希釈技術が必要であり、処理温度においても制御濃度の監視が必要であるため生産コストの問題や生産性が悪かったが、本発明により、酸化クロム不働態膜形成における形成条件の範囲が広く設定でき、安価で生産性の高い酸化クロム不働態処理が実現できる。

【0018】

本発明により、耐食性に優れた酸化クロム不働態膜が安価で短時間に任意の鋼材、部品に形成可能であり、腐食作用の高い流体を安定に供給可能な流体供給システムの構築が可能となる。

【0019】

【実施例】

以下、図面を参照して本発明にかかる、酸化クロム不働態膜の形成技術並びに接流体部品及び流体供給・排気システムの説明をするが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

【0020】

本実験に用いたクロム被覆膜は、メッキ方法により成膜を行ったが、他にイオンプレーティング法、HIP法、スパッタ法等の被覆技術により成膜を行っても良い。最初にスパッタ法により形成し、その上にメッキ方法により形成した2段階形成方法でもよい。

【0021】

なお、湿式メッキ方法によりクロム被覆膜を形成する場合は、形成後、高純度不活性ガス雰囲気中（水分濃度10ppb以下）の雰囲気中で100℃～200℃の低温において一旦ベーキングを行った後熱処理を行うことが好ましい。

【0022】

また、熱処理後は、徐冷を行うことが好ましい。

【0023】

また、酸化される鋼材にはオーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）を用いた。

【0024】

（実施例1）

図1は本発明にかかる酸化クロム不働態膜の処理を行うガス供給系の模式図である。ガス供給系には、希釈用の不活性ガスとしてアルゴン、酸化性ガスとして酸素を導入している。このガス供給系を用いて、酸化クロム不働態膜の形成を行った。

【0025】

本実施例では、酸化される鋼材の表面粗度（Ra）の影響を塩素ガスによる腐食試験により調査した。酸化条件は、500℃、30分、50%酸素（アルゴン希釈）である。

【0026】

図2に、酸化処理後、酸化クロム不働態膜を島津製作所製ESCA1000にて光電子分光法より測定した結果である。

【0027】

結果より、最表面から約30nmの実質的に100%酸化クロム不働態膜が形

特平 11-007092

成されていることが確認される。

【0028】

腐食試験の条件は、100%の塩素ガスを 5 kg/cm^2 下で 100°C 、24時間封止の加速試験で行った。腐食試験後、日本電子株式会社製JSM-6401Fにより表面観察を行った。

【0029】

腐食試験後の結果を図3に示す。結果より、表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下では、腐食生成物は確認されていないが、 $2\mu\text{m}$ 以上になると腐食生成物が点在していることが確認される。これは、表面粗度(Ra)が大きくなるにつれ、鋼材とクロム被覆膜の界面の密着性が劣化し、隙間腐食が発生しているものと推測される。

【0030】

以上の結果より、表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下であれば、鋼材とクロム被覆膜の密着性に優れた、耐食性を有する酸化クロム不働態膜が形成可能であると推測される。

【0031】

尚、酸化される鋼材に、クロム被覆膜形成の前処理に金属を被覆させ、クロムの密着性を向上させ、クラックやひずみ割れを防止し、さらに耐久性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能である。

【0032】

また、酸化ガス中に水素を添加することにより、より緻密で強固な酸化クロム不働態膜の形成が可能である。

【0033】

(実施例2)

実施例1と同様の条件で酸化処理を行ったサンプルと酸化処理を行わなかったサンプルを100%塩素ガス、 100°C 、 5 kg/cm^2 下にて24時間封止を行い、加速耐食試験を行った。

【0034】

図4は、日本電子株式会社製JSM-6401Fによる腐食試験後のSEM観

特平 11-007092

察、並びに腐食試験後超純水洗浄を行った後のSEM観察の結果を示す。

【0035】

結果より、酸化処理を行ったサンプルについて、腐食は確認されなかったが、酸化処理を施していないサンプルについては腐食生成物の点在が確認された。

【0036】

また、腐食試験後のサンプルを超純水で洗浄し、腐食生成物などを除去した後、SEM観察を行った結果、酸化処理を施したサンプルについては変化は見られないが、酸化処理を施していない腐食したサンプルについては、腐食生成物が除去された跡に直径約0.1 μm 程度の空孔（ピンホール）が存在し、メッキ後存在するピンホールに寄与した腐食であると推測される。

【0037】

本実験より、従来からの技術で用いられてきた被覆膜は空孔が存在し、その空孔が原因となって腐食が進行しており、本発明により、その空孔が封孔され最表面に緻密で耐食性に優れた酸化クロム不働態膜が形成されることが判明した。

【0038】

【発明の効果】

本発明により、任意の鋼材に耐食性に優れた酸化クロムから成る不働態膜を形成することが可能となる。

【0039】

本発明により、従来からのクラック、ひずみ割れ、空孔（ピンホール）等が存在するため起こる界面腐食の問題を解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能になる。

【0040】

本発明により、鋼材の限定、部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御の必要がなく、安価に任意の鋼材、部品に酸化クロム不働態処理を可能になり、鋼材や部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御が必要ないため、生産性の向上が実現する。

【0041】

本発明により、腐食作用の高い流体を安定に供給可能な流体供給システムの構

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

築が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の酸化クロム不働態処理に用いたガス供給系の模式図である。

【図 2】

酸化処理後の酸化クロム不働態膜を光電子分光法にて評価した結果である。

【図 3】

本発明の酸化クロム不働態膜の耐食性の表面粗度（Ra）依存性をSEM観察にて評価を行った結果である。

【図 4】

本発明の酸化クロム不働態膜形成方法を用いたサンプルと酸化処理を施していないサンプルの塩素ガスによる腐食試験後、並びに、腐食試験後超純水にて洗浄を施した後のSEM観察を行った結果である。

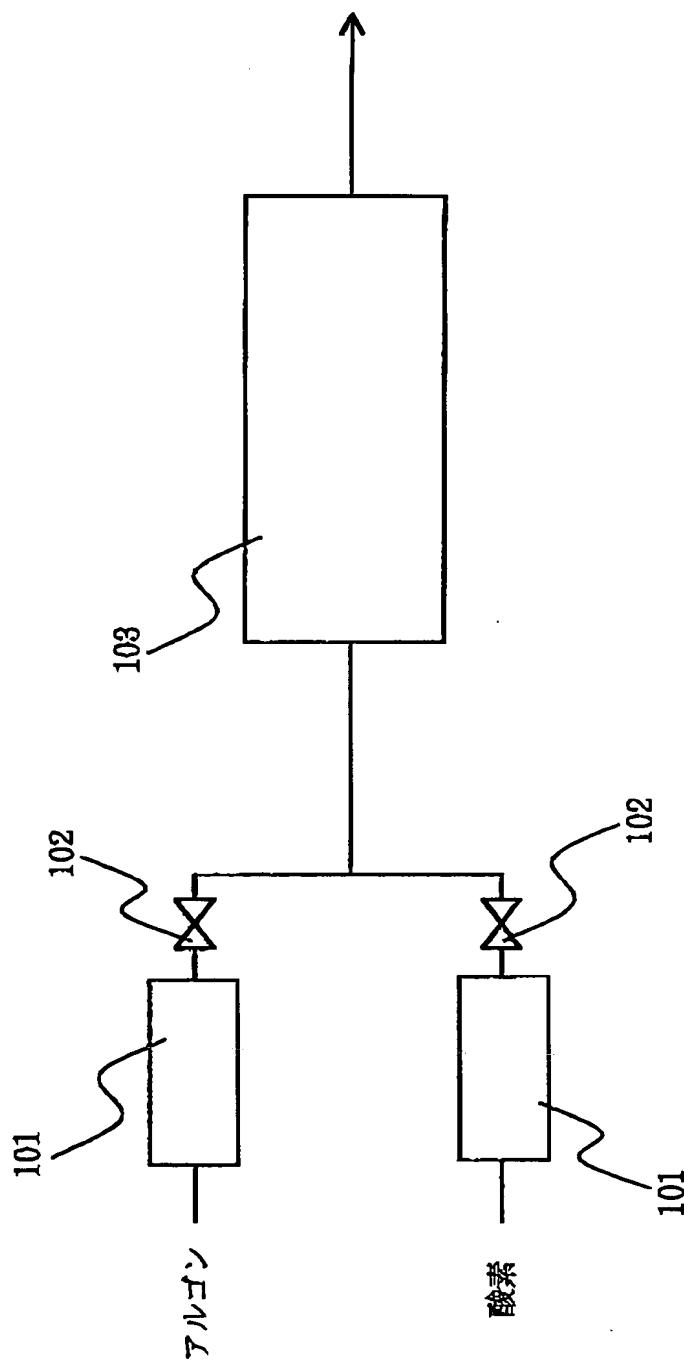
【符号の説明】

- 1 0 1 流量調整器、
- 1 0 2 流体制御バルブ、
- 1 0 3 反応炉。

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

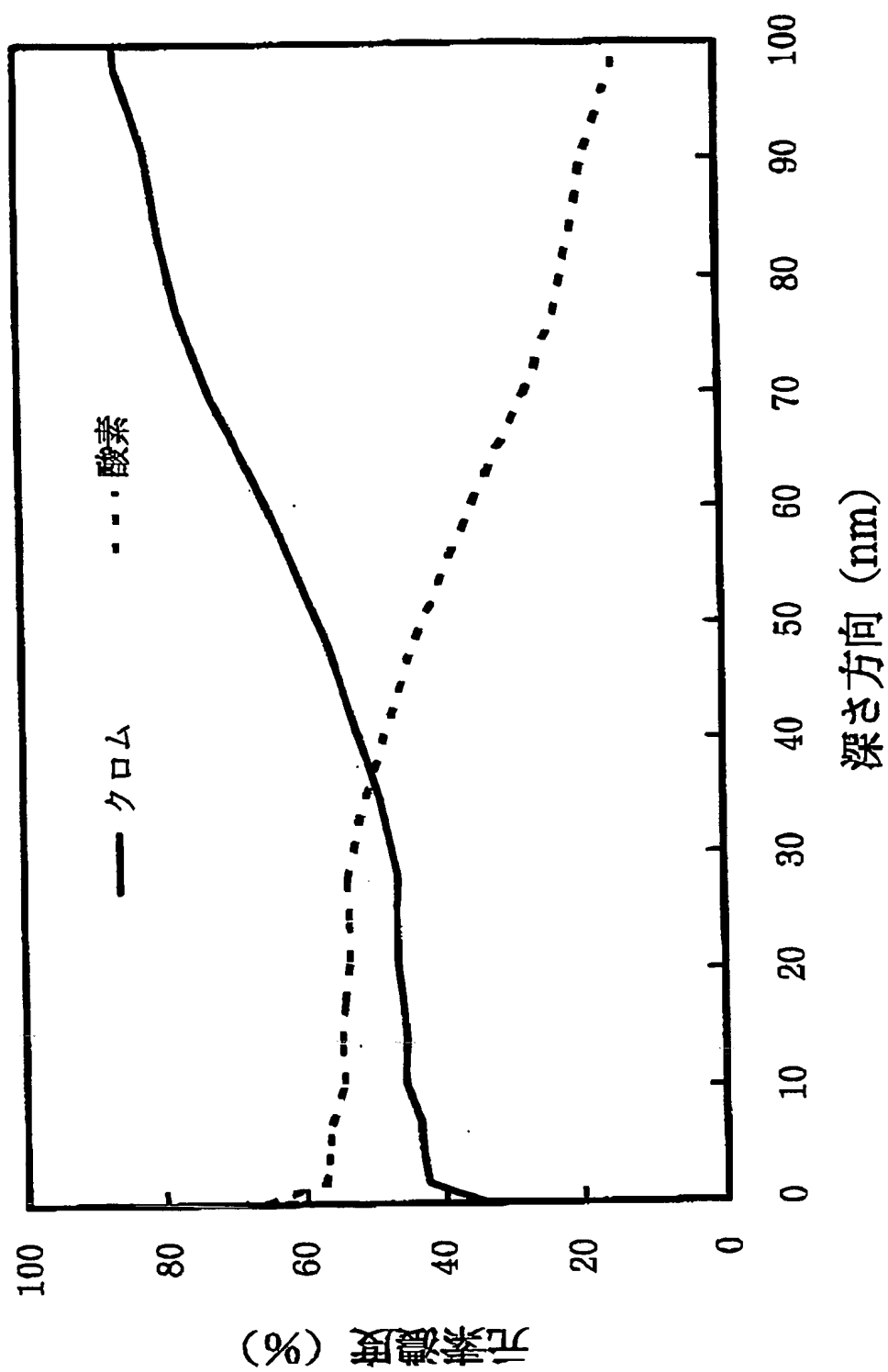
【書類名】 図面

【図 1】



特平 11-007092

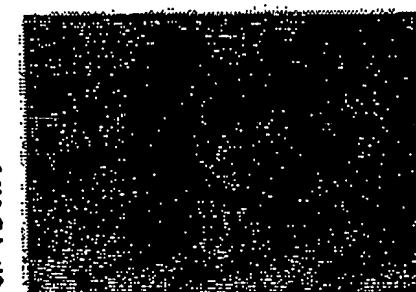
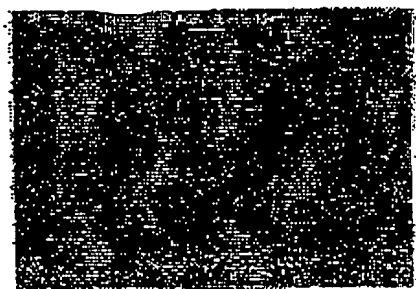
【図 2】



特平 11-007092

【図3】

(10000倍)



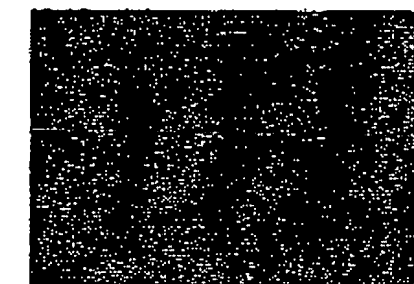
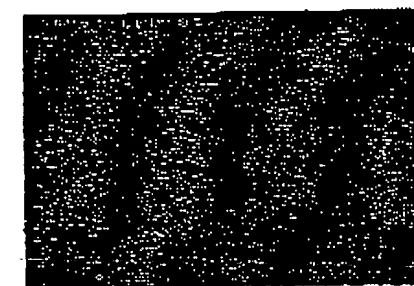
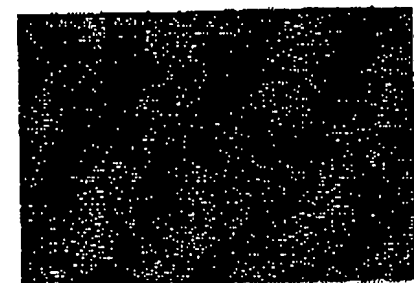
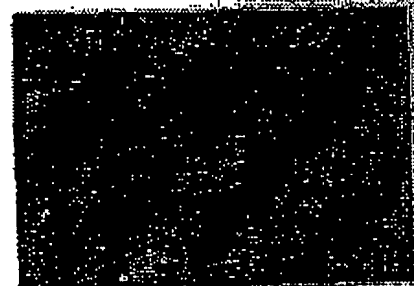
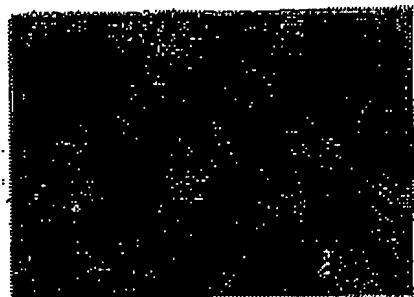
Ra = 0.5 μm

Ra = 1.0 μm

Ra = 1.5 μm

Ra = 2.0 μm

Ra = 3.0 μm



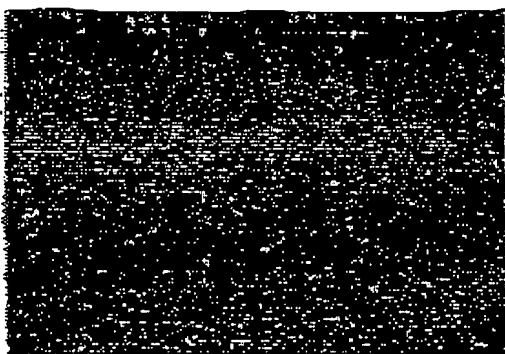
腐食試験前

腐食試験後

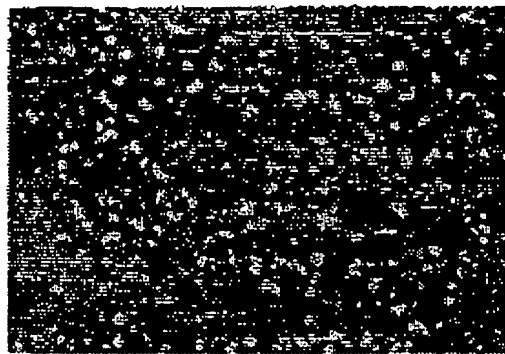
特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

【図 4】

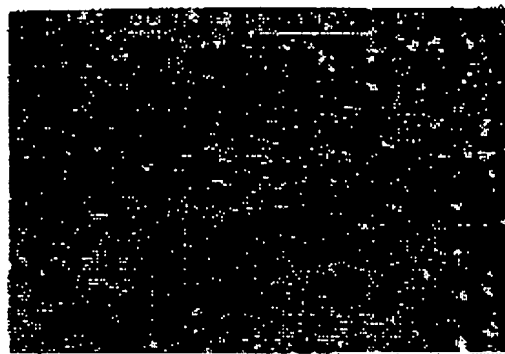
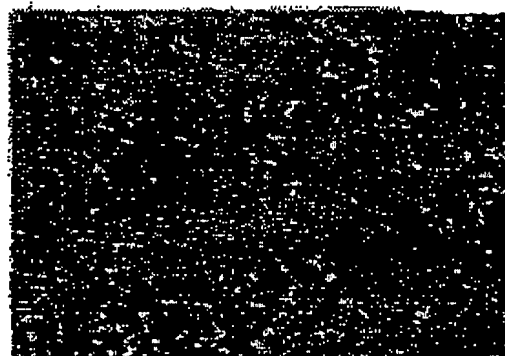
酸化処理後



酸化処理前



腐食試験後



腐食試験後
超純水洗浄

(30000 倍)

特平 1 1-0 0 7 0 9 2

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を任意の鋼材に形成することを目的とする。他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を安価に、また短時間に形成し、腐食性の高い流体を安全に供給する流体供給システムを提供することが可能となる。

【解決手段】 表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下の鋼材にクロムを被覆した後、酸化性ガス雰囲気中において熱処理を行うことにより酸化クロムから成る不動態膜を形成することを特徴とする。

【選択図】 図 3

特平 11-007092

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000205041]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

氏 名

大見 忠弘

特平11-007092

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390033857]

1. 変更年月日

1990年11月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号

氏 名

株式会社フジキン

特平 1 1 - 0 0 7 0 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230869]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都北区神谷3丁目6番18号
氏 名 日本金属株式会社